Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Ein Beitrag zur Kenntnis substituierter Biurete und Allophansäureester

Auszug aus einer Schrift
zur
Erlangung der Doktorwürde
bei der
Philosophischen Fakultät
der
Schles. Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau
vorgelegt von

Arnold Jeltsch

Promotion: 31. März 1923

Druck von J. G. Pohley, G. m. b. H., Liegnitz

Lebenslauf.

Ich, Arnold Jeltsch, evang. Konfession, wurde am 18. Mai 1896 in Breslau geboren. 1915 verließ ich die Unterprima der Städt. Oberrealschule zu Breslau, um als Freiwilliger ins Heer einzutreten. 1918 bestand ich vor der Prüfungskommission des Coblenzer Provinzialschulkollegiums in Gent die Reifeprüfung. Als Leutnant der Res. verließ ich das Heer im Februar 1919 und begann alsbald das Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie. Im August 1920 bestand ich den anorganischen, im April 1921 den organischen Teil des Verbandsexamens. Seit dieser Zeit war ich mit vorliegender Arbeit beschäftigt.

Referent: Prof. Dr. H. Biltz.

Termin der mündlichen Prüfung: 21. Februar 1923.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung
der Philosophischen Fakultät der Universität Breslau.

Biurete treten gelegentlich in der Purinchemie als Abbauprodukte auf; so fanden E. Fischer und F. Frank ein Methylbiuret beim Abbau des Theobromins [B. 30 2617 (1897)] und Dr. Krzikalla in einer nicht veröffentlichten Arbeit beim Abbau der 3,9 – Dimethylharnsäure auch ein Methylbiuret. Da mit dem Auftreten weiterer Alkylbiurete zu rechnen ist, übernahm ich Darstellung und Charakterisierung einiger dieser Stoffe und auch einiger Allophansäureester, die als Ausgangsmaterial dienten. Nach einem Vorschlage von Prof. P. Jacobsen wurden die N-Substitutionen beim Biuret mit ω bezw. ω' an den Enden, mit ms in der Mitte, beim Allophansäureester entsprechend mit Nω und Nms bezeichnet. Zur Synthese der Biurete kamen zwei Methoden in Betracht: 1. die Umsetzung von Allophansäureestern mit Ammoniak und Aminen; 2. die Reaktion von Isocyansäureestern mit Harnstoffen.

1. Allophansäureester wurden aus Harnstoff und Chlorkohlensäureestern hergestellt [J. Am. Chem. Soc. 42 2304 (1920)]; entsprechend N-alkylierte Ester, nachdem verschiedene Methoden, u. a. aus Natriumbromfettsäureamiden [A. ch. ph. [8] 22 297 (1911)] und aus Carboxyalkylisocyanaten [Diels], aus verschiedenen Gründen nicht zum Ziele geführt hatten. Die Nms-substituierten Allophansäureester wurden durch die Reaktion von Carbaminsäurechlorid auf Alkylcarbaminsäureester gewonnen. Für die weitere Umsetzung erwiesen sich die Methylester als am brauchbarsten:

Allophansäuremethylester, Schm. P. 191–192°, gab mit Ammoniak *Biuret* [B. 4 264 (1871)]; mit Methylamin *ω-Äthyl-biuret*, Schm. P. 154° [Soc. 81 1572 (1902)]; mit Dimethylamin kein Dimethylbiuret, sondern asym. Dimethylharnstoff. Die in der Einleitung erwähnten Methylbiurete erwiesen sich als ω-Methyl-biuret. *Nω-Methyl-allophansäuremethylester*, Schm. P. 163° [k. Th.] gab mit Ammoniak *ω-Methyl-biuret*; mit Methylamin *ω, ω'-Dimethyl-biuret*, Schm. P. 162–163° [k. Th.]; mit Dimethylamin kein Trimethylbiuret, sondern asym. Dimethyl- und Monometyl-Harnstoff. *Nms-Methyl-allophansäuremethylester*, undeutliche Kristallaggregate, Schm. P. 146° [k. Th.] gab mit Ammoiak *ms-Methyl-biuret*, vierseitige Prismen, Schm. P. 189° [k. Th.]; mit Methylamin nicht das erwartete Dimethylbiuret, sondern Methylharnstoff. Analog gab *Nms-Äthyl-allophansäuremethylester*, vierseitige Prismen, Schm. P. 160–162° [k. Th.], mit Ammoniak unter milden Bedingungen *ms-Äthyl-biuret*, rhombenförmige Blättchen oder Platten, Schm. P. 178–179° [k. Th.]; in der Hitze gab er mit Ammoniak das *Ammo-*

niumsalz der Nms-Äthyl-allophansäure, Nadeln, Schm. P. 226–228° [k. Th.]; mit Äthylamin gab er das Äthylammoniumsalz, Nadeln, Schm. P. 222–223° [k. Th.]. Analog gab Nms-Phenyl-allophansäureäthylester, kurze vierseitige Prismen, Schm. P. 184° [k. Th.] mit Ammoniak ms-Phenyl-biuret, lanzettförmige Kristalle, Schm. P. 192° [k. Th.] [B. 10 1743 (1877); A. 352 73 (1907)].

2. Methylisocyanat gab mit Harnstoff ω-Methyl-biuret, Schm. P. 167–168°; mit Methylharnstoff ω, ώ-Dimethyl-biuret, Schm. P. 162–163°; mit sym. Dimethylharnstoff ω, ms, ώ-Trimethyl-biuret, feine Nadeln, Schm. P. 125–126° [k. Th.] [B. 31 3273 (1898); Phenylisocyanat gab mit Methylharnstoff ω-Methyl-ώ-Phenyl-biuret, Nadeln, Schm. P. 172–173° [k. Th.]. Äthylisocyanat verhielt sich anders: mit Harnstoff trat keine Reaktion ein; mit Äthylharnstoff entstand ein Körper $C_6H_{11}ON_3$, Schm. P. 191° [k. Th.], der nicht näher untersucht wurde. Gleichfalls nicht aufgeklärt wurde ein Stoff $C_4H_8O_3N_2$, der durch Einwirkung von gasförmiger Cyansäure auf eine Lösung von sym. Dimethylharnstoff erhalten wurde.

Zur Charakteristik der erhaltenen Stoffe wurden folgende Derivate dargestellt: ω-Nitroso-ω-Methyl-biuret, gelbes Kristallpulver, Zers. P. 139° [k. Th.]; ω-Nitroso-ω-Äthyl-biuret, gelbe flache Prismen, Zers. P. 119–120° [k. Th.]; ω-Nitroso-ω, ώ-Dimethyl-biuret, kurze, gelbe Prismen, Zers. P. 108° [k. Th.]; ω, ώ-Dinitroso-ω, ώ-Dimethyl-biuret, flache, gelbe, vierseitige Prismen, Zers. P. 94° [k. Th.]; ω, ώ-Dinitroso-ω, ms, ώ-Trimethyl-biuret, gelbes Kristallpulver, Zers. P. 102° [k. Th.];

ω-Acetyl-ω-Methyl-biuret, Schm. P. 212° [k. Th.]; ω-Acetyl-ω-Äthyl-biuret, vierseitige, flache Prismen, Schm. P. 160–162° [k. Th.]; ω-Acetyl-ω, ώ-Dimethyl-biuret, Zers. P. 216–217° [k. Th.]; ω-Acetyl-ms-Methyl-biuret, Schm. P. 280° [k. Th.]; ω-Acetyl-ms-Äthyl-biuret, Schm. P. 228–230° [k. Th.]; ω-Acetyl-ω, ms, ώ-Trimethyl-biuret, Schm. P. 165° [k. Th.], ungenau!

Über Biuretreaktion ist zu sagen, daß übereinstimmend mit früheren Beobachtungen [A. 291 367 (1896); A. 299 236 (1898); A. 352 73 (1907)] die Reaktion fast genau in derselben Stärke wie beim Biuret bei den Stoffen eintritt, die in ms-Stellung substituiert sind; beim ω-Methyl-biuret ist die Färbung nur noch schwach; sie tritt bei den übrigen N-substituierten Biureten nicht mehr auf.

Im Verlaufe der Arbeit wurden noch Versuche angestellt, Isocyansäureester mit Urethanen, und Dimethylcarbaminsäurechlorid mit Harnstoffen und Urethanen in Reaktion zu bringen; sie führten nicht zum gewünschten Ziele.